

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Л. Л. ЩУКОВСКАЯ

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ДИСИЛАНОВ

Способность комплекса Июича реагировать с галоидопроизводными кремния почти еще не исследовалась. В литературе мы имеем лишь, в известной мере противоречивые, указания на наличие протекающей с малыми выходами реакции  $\text{SiCl}_4$  с несимметричным комплексом (1)  $(3\text{HC} \equiv \text{CMgBr} + \text{SiCl}_4 \rightarrow (\text{HC} \equiv \text{C})_3\text{SiCl}$ ) и на отсутствие взаимодействия с симметричным (2).

Взаимодействие  $\text{R}_3\text{SiCl}$  изучалось лишь с магнийгалоидалкинилами, полученными из замещенных ацетиленовых углеводородов (3) ( $\beta, \beta$ -диметилвинилацетилена и винилацетилена). И в этом случае были получены вполне положительные результаты и достигнуты высокие выходы асимметричных кремнеацетиленовых углеводородов.

Никем еще, повидимому, не изучавшееся взаимодействие  $\text{R}_3\text{SiCl}$  с симметричным комплексом Июича и явилось темой настоящего исследования. Как известно, симметричный комплекс Июича реагирует с трудом и далеко не со всеми галоидалкилами. Если Виланд и Клосс (4) получили фенилированные ацетилены  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  с выходами порядка 45—25%, то уже при переходе к жирным первичным галоидалкилам: бромистому бутилу и бромистому изоамилу, реакция прошла с выходами 9—11%, и то лишь по отгонке эфира и нагреве до 120°. В случае же бромистого *n*-октила реакция не проходила даже и в этих условиях (5). Нами были взяты  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}$  и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCl}$ ; оказалось, что симметричный комплекс Июича с первыми двумя триалкилгалоидсиланами взаимодействует при 120° с образованием соответственных симметричных кремнеацетиленовых углеводородов (симметричных ацетиленовых дисиланов) с выходами порядка 40—45%. В случае третьего триалкилгалоидсилана выход падает до 15%.

Полученные симметричные ацетиленовые дисиланы (с тройной связью, защищенной двумя четвертичными атомами кремния) не гидрировались в утке над окисью палладия, т. е. в условиях, в которых А. Д. Петровым и С. И. Садыхзаде (3) были прогидрированы как селективно, так и полностью несимметричные кремнеацетиленовые углеводороды этинового ряда. В более жестких условиях, над никелем Ренея, как в утке, так и под давлением в автоклаве, гидрирование проходило, но с малыми выходами гидриора и с образованием преимущественно продуктов крекинг-гидрирования. Так например, при гидрировании дитриэтилсилилацетилена около 90% вещества подверглось крекинг-гидрированию и дало тетраэтилсилан, выделенный в чистом состоянии после обработки  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и только 10% превратилось в симметричный дитриэтилсилилэтан  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ . Этот последний предельный дисилан для сравнения с гидриором был получен также взаимодей-

ствием  $C_2H_5MgBr$  с  $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ . В отношении нагрева связь  $Si-C \equiv C-Si$  оказалась довольно устойчивой и не расщеплялась и при многочасовом кипячении с водой. Но эта связь легко разрушалась даже слабыми минеральными кислотами, в результате чего не удалось провести гидратацию симметричных ацетиленовых дисиланов, так же как ранее не удалось провести гидратацию асимметричных кремнеацетиленовых углеводородов энинового ряда (3).

1. Синтез  $(CH_3)_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ . 40 г Mg, 187 г  $C_2H_5Br$ , 1 л абсолютного эфира, 42 г  $(CH_3)_3SiCl$ . В  $C_2H_5MgBr$  при охлаждении колбы льдом в течение 14 час. пропускался ацетилен. Затем в течение часа прибавлялся  $(CH_3)_3SiCl$ . Размешивание при комнатной температуре проводилось в течение нескольких часов. На другой день было отмечено образование в колбе светлосерого осадка. После отгонки эфира содержимое колбы нагревалось в течение 20 час. до  $120-130^\circ$  на масляной бане. Затем при охлаждении льдом продукт реакции, после добавления к нему эфира, разлагался водой. В количестве 12 г (выход 37%) была выделена фракция с т. кип.  $134-136^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4260;  $d_4^{20}$  0,7703;  $MR_D$  найдено 56,67,  $MR_D$  вычислено 56,82.

Найдено %: C 55,79; H 10,55; Si 31,00  
 $C_8H_{18}Si_2$ . Вычислено %: C 56,47; H 10,63; Si 32,9

2.  $(C_2H_5)_3SiC \equiv CSi(C_2H_5)_3$ . 40 г Mg, 187 г  $C_2H_5Br$ , 1200 мл эфира, 78 г  $(C_2H_5)_3SiBr$ . Условия синтеза те же.

В количестве 24 г (выход 47%, считая на  $(C_2H_5)_3SiBr$ ) была выделена фракция с т. кип.  $132-134^\circ$  при 25 мм;  $n_D^{20}$  1,4268;  $d_4^{20}$  0,8174;  $MR_D$  найдено 84,63,  $MR_D$  вычислено 84,60.

Найдено %: C 66,97; H 12,27; Si 21,75  
 $C_{14}H_{30}Si_2$ . Вычислено %: C 66,1; H 11,8; Si 22,0

Побочными продуктами синтеза были:  $(C_2H_5)_4Si$  (образовавшийся, повидимому, ввиду наличия в комплексе Иоцича  $C_2H_5MgBr$ ) и  $(C_2H_5)_3SiC \equiv CH$ .

3.  $(n-C_4H_9)_3SiC \equiv CSi(n-C_4H_9)_3$ . 60 г Mg, 281 г  $C_2H_5Br$ , 1500 мл эфира, 67 г  $(n-C_4H_9)_3SiCl$ . Ацетилен пропускался 20 час., остальные условия синтеза те же.

Фракционировкой выделены две фракции: I в количестве 27 г и II в количестве 8 г.

I фракция с т. кип.  $132-134^\circ$  при 27 мм (т. кип.  $241-242^\circ$  при 757 мм);  $n_D^{20}$  1,4350;  $d_4^{20}$  0,8229.

II фракция с т. кип.  $215-218^\circ$  при 22 мм;  $n_D^{20}$  1,4568;  $d_4^{20}$  0,8339.

II фракция оказалась почти чистым ожидавшимся дисиланом, к которому, возможно, примешан в небольших количествах гексабутилдисулксан, неотделимый разгонкой ввиду близкой температуры кипения.  $MR_D$  найдено 138,0,  $MR_D$  вычислено 140,1.

Найдено %: C 72,85; H 13,2; Si 12,5  
 $C_{26}H_{54}Si_2$ . Вычислено %: C 73,9; H 13,1; Si 13,3

$(n-C_4H_9)_6Si_2O$  т. кип.  $138-140^\circ$  при 0,75 мм;  $n_D^{20}$  1,4470;  $d_4^{20}$  0,8372.

$C_{24}H_{54}Si_2O$ . Вычислено %: C 69,5; H 13,04; Si 13,5

I фракция, судя по ее свойствам, состояла из смеси  $(n-C_4H_9)_3SiC \equiv CH$  и  $(n-C_4H_9)_3SiC_2H_5 \cdot [(C_4H_9)_3SiC_2H_5$  т. кип.  $252-254$  при 740 мм;  $n_D^{20}$  1,4445;  $d_4^{20}$  0,7942 (6)]. Разделить ее разгонкой нам не удалось.

Гидрирование  $(C_2H_5)_3SiC \equiv CSi(C_2H_5)_3$  проводилось над никелем Ренея как в утке при комнатной температуре, так и в автоклаве при

72 атм. и 100°. В обоих случаях были получены близкие результаты с тем отличием, что крекинг во втором случае был большим. Главным продуктом в обоих случаях оказался тетраэтилсилан, физические свойства которого совпадали с приводимыми в литературе. Высококипящая фракция гидрюра после промывки серной кислотой имела следующие свойства: т. кип. 150° при 30 мм;  $n_D^{20}$  1,4575;  $d_4^{20}$  0,8236;  $MR_D$  найдено 85,56, для  $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Si(C_2H_5)_3$   $MR_D$  вычислено 86,21.

Так как этот предельный кремнеуглеводород еще не синтезировался, то мы получили его встречным синтезом — взаимодействием  $C_2H_5MgBr$  с  $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ . Синтез проводился сначала в эфире (нагревание в течение 7 час.), а затем, после отгонки эфира, содержимое колбы нагревалось также в течение 7 час. до 110—120° на масляной бане. Продукт реакции имел следующие свойства: т. кип. 131,5° при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,4581;  $d_4^{20}$  0,8240.

Найдено %: С 64,62; 64,54; Н 13,04, 13,08;  
 $C_{14}H_{34}Si_2$ . Вычислено %: С 64,99; Н 13,24; Si 21,70

Была проведена гидратация тройной связи  $(C_2H_5)_3SiC \equiv CSi(C_2H_5)_3$  в условиях, предложенных И. Н. Назаровым и С. А. Вартамяном <sup>(7)</sup> (без минеральной кислоты), однако и в этом случае гидратация не прошла, а продуктом реакции оказался  $(C_2H_5)_6Si_2O$  с т. кип. 86—87°;  $n_D^{20}$  1,4340;  $d_4^{20}$  0,8495. Аналогичные результаты дала и попытка гидратации  $(CH_3)_3SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ .

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
17 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Вольнов, А. Реутт, ЖОХ, 10, 1600 (1940). <sup>2</sup> С. D. Hurd, W. A. Yarnell, J. Am. Chem. Soc., 71, 755 (1949). <sup>3</sup> К. Bawden, E. Braude, E. Jones, J. Chem. Soc. (London), 948 (1946); А. Д. Петров, С. И. Садыкзاده, ДАН, 85, № 6 (1952). <sup>4</sup> Н. Wieland, Н. Kloss, Ann., 470, 201 (1929). <sup>5</sup> М. С. Малиновский, С. Д. Федосеев, Тр. Горьковск. гос. пед. ин-та, 5, 43 (1940); Chem. Abstr., 3046 (1943). <sup>6</sup> А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 635 (1952). <sup>7</sup> И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 20, в. 10, 1829 (1950).